Europäisches Patentamt European Patent Offic

Office européen des brevets

EP 0 980 648 A1 (11)

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 23.02.2000 Patentblatt 2000/08

(21) Anmeldenummer: 98115723.3

(22) Anmeldetag: 20.08.1998

(51) Int. Cl.7: A01N 47/12

// (A01N47/12, 43:80)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU

MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: THOR CHEMIE GMBH

D-67346 Speyer (DE)

(72) Erfinder:

· Antoni-Zimmermann, Dagmar 67346 Speyer (DE)

· Baum, Rüdiger 68753 Waghäusel (DE)

· Wunder, Thomas Dr. 67435 Neustadt/Weinstrasse (DE)

· Schmidt, Hans-Jürgen 67346 Speyer (DE)

(74) Vertreter:

Hiltl, Elmar, Dr. et al

DIEHL.GLAESER.HILTL & PARTNER,

Patentanwälte, Postfach 34 01 15 80098 München (DE)

(54)Synergistische Biozidzusammensetzung

Angegeben wird eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff. Die Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren bioziden Wirkstoff 3-lod-2-propinyl-Nbutylcarbamat enthält. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist im Vergleich zu ihren Einzelkomponenten eine synergistische biozide Wirkung auf.

EP 0 980 648 A1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können. Insbesondere richtet sich die Erfindung auf eine Biozidzusammensetzung mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff.
- [0002] Biozide Mittel werden in vielen Bereichen eingesetzt, beispielsweise zur Bekämpfung von schädlichen Bakterien, Pilzen oder Algen. Es ist seit langem bekannt, in solchen Zusammensetzungen 4-Isothiazolin-3-one (die auch als 3-Isothiazolone bezeichnet werden) einzusetzen, da sich unter diesen sehr wirksame biozide Verbindungen befinden. [0003] Eine dieser Verbindungen ist 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on. Sie weist zwar eine gute biozide Wirkung auf, hat aber bei ihrer praktischen Handhabung verschiedene Nachteile. Beispielsweise löst die Verbindung bei Personen, die damit umgehen, häufig Allergien aus. Auch bestehen in manchen Ländern gesetzliche Beschränkungen für den AOX-Wert, d. h. es darf im Wasser eine bestimmte Konzentration von an Aktivkohle adsorbierbaren organischen Chlor-, Brom- und lodverbindungen nicht überschritten werden. Dies verhindert dann den Einsatz von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on im gewünschten Umfang. Ferner ist die Stabilität dieser Verbindung unter bestimmten Bedingungen, z.B.
- [0004] Ein weiteres bekanntes Isothiazolin-3-on mit biozider Wirkung ist 2-Methylisothiazolin-3-on. Die Verbindung vermeidet zwar verschiedene Nachteile von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, beispielsweise das hohe Allergierisiko, hat aber eine wesentlich geringere biozide Wirkung. Ein einfacher Austausch von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on durch 2-Methylisothiazolin-3-on ist daher nicht möglich.

bei hohen pH-Werten oder in Anwesenheit von Nucleophilen oder Reduktionsmitteln, nicht ausreichend.

- [0005] Es ist auch schon bekannt, eine Kombination aus verschiedenen Isothiazolin-3-onen zu benutzen. Beispiels-weise ist in der EP 0676140 A1 eine synergistische biozide Zusammensetzung beschrieben, die 2-Methylisothiazolin-3-on (2-Methyl-3-iso-thiazolon) und 2-n-Octylisothiazolin-3-on (2-n-Octyl-3-isothiazolon) enthält.
 - [0006] In der JP 01224306 (Chemical Abstracts, Band 112, Nr. 11, 12. März 1990, Referat Nr. 93924) ist eine Biozidzusammensetzung angegeben, die aus 2-Methylisothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on besteht.
 - [0007] Aus der US 5328926 sind synergistische Biozidzusammensetzungen bekannt, die Kombinationen aus 1,2-Benzisothiazolin-3-on und einer lodpropargylverbindung (lodpropinylverbindung) sind. Als eine solche Verbindung ist beispielsweise 3-lodpropargyl-N-butylcarbamat genannt.
- [0008] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Biozidzusammensetzung anzugeben, die dadurch verbessert ist, daß ihre Komponenten synergistisch zusammenwirken und deshalb beim gleichzeitigen Einsatz in geringeren Konzentrationen verwendet werden können, verglichen mit den nötigen Konzentrationen im Falle der Einzelkomponenten. So sollen der Mensch und die Umwelt weniger belastet sowie die Kosten der Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen gesenkt werden.
- [0009] Diese Aufgabe löst die Erfindung durch eine Biozidzusammensetzung mit einem Gahlt an 2-Methylisothiazo-5 lin-3-on als biozidem Wirkstoff, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als einen weiteren bioziden Wirkstoff 3-lod-2propinyl-N-butylcarbamat enthält.
 - [0010] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung hat den Vorteil, daß sie bisher in der Praxis benutzte, aber mit Nachteilen bezüglich Gesundheit und Umwelt behaftete Wirkstoffe, z. B. das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, ersetzen kann.
- [0011] Ferner k\u00f6nnen die erfindungsgem\u00e4\u00dfen Biozidzusammensetzungen bei Bedarf nur mit Wasser als fl\u00fcssigem Medium hergestellt werden. Dabei ist der Zusatz von Emulgatoren, organischen L\u00f6sungsmitteln und/oder Stabilisatoren nicht n\u00f6tig.
 - [0012] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung enthält das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat normalerweise im Gewichtsverhältnis von (100-1):(1-50), vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von (15-1):(1-8), insbesondere im Gewichtsverhältnis von (4-1):(1-4).
 - [0013] In der Biozidzusammensetzung liegen das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat in einer Gesamtkonzentration von vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew%, insbesondere von 1 bis 20 Gew%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 10 Gew%, jeweils bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, vor.
- [0014] Es ist zweckmäßig, die Biozide der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Kombination mit einem polaren oder unpolaren flüssigen Medium einzusetzen. Dabei kann dieses Medium beispielsweise in der Biozidzusammensetzung und/oder in dem zu konservierenden Stoff vorgegeben sein.
 - [0015] Bevorzugte polare flüssige Medien sind Wasser, ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethanol und Isopropanol, ein Glykol, z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, ein Glykolether, z.B. Butylglykol und Butyldiglykol, ein Glykolester, z.B. Butyldiglykolacetat, 2,2,4-Trime-
- thylpentandiolmonoisobutyrat, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid oder ein Gemisch aus solchen Stoffen. Das polare flüssige Medium ist insbesondere Wasser, wobei die entsprechende Biozidzusammensetzung in ihrem pH-Wert vorzugsweis neutral, z.B. auf einen pH-Wert von 6 bis 8, eingestellt ist.
 - [0016] Als unpolare flüssige Medien dienen z. B. Aromaten, vorzugsweise Xylol und Toluol.

[0017] Die erfindungsgemäß Biozidzusammensetzung kann auch gleichzeitig mit einem polaren und einem unpolaren flüssigen Medium kombiniert werden.

[0018] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann zusätzlich einen oder mehrere weitere biozide Wirkstoffe enthalten, die in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet ausgewählt werden. Spezielle Beispiele für solche zusätzliche bioziden Wirkstoffe sind nachfolgend angegeben.

Benzylalkohol

2,4-Dichlorbenzylalkohol

2-Phenoxyethanol

10 2-Phenoxyethanolhemiformal

Phenylethylalkohol

5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan

Formaldehyd und Formaldehyd-Depotstoffe

Dimethyloldimethylhydantoin

15 Giyoxal

Glutardialdehyd

Sorbinsäure

Benzoesäure

Salicylsäure

20 p-Hydroxybenzoesäureester

Chloracetamid

N-Methylolchloracetamid

Phenole, wie p-Chlor-m-kresol und o-Phenylphenol

N-Methylolharnstoff

25 N,N'-Dimethylolharnstoff

Benzylformal

4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidin

1,3,5-Hexahydrotriazin

Quartare Ammoniumverbindungen, wie

30

55

N-Alkyl-N,N-dimethylbenzylammoniumchlorid und Di-n-decyldimethylammoniumchlord

Cetylpyridiniumchlorid

35 Diguanidin

Polybiguanid

Chlorhexidin

1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan

3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd

40 Ethylenglykolhemiformal

Tetra-(hydroxymethyl)-phosphoniumsalze

Dichlorophen

2,2-Dibrom-3-nitrilopropionsäureamid

Methyl-N-benzimidazol-2-ylcarbamat

45 2-n-Octylisothiazolin-3-on

4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on

4,5-Trimethylen-2-methylisothiazolin-3-on

2,2'-Dithio-dibenzoesäure-di-N-methylamid

Benzisothiazolinonderivate

50 2-Thiocyanomethylthiobenzthiazol

C-Formale, wie

2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol

2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol

Umsetzungsprodukte von Allantoin

[0019] Beispiele für den Formaldehyd-Depotstoff sind

N-Formale, wie

N,N'-Dimethylolharnstoff N-Methylolharnstoff Dimethyloldimethylhydantoin N-Methylolchloracetamid Umsetzungsprodukte von Allantoin

Glykolformale, wie 10 Ethylenglykolformal Butykliglykolformal Benzylformal

5

[0020] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung können weitere übliche Bestandteile enthalten, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Biozide als Zusatzstoffe bekannt sind. Es sind dies z.B. Verdickungsmittel, Entschäumer, Stoffe zur Einstellung des pH-Werts, Duftstoffe, Dispergierhilfsmittel und färbende Stoffe.

[0021] Das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat sind bekannte Stoffe. Das 2-Methylisothiazolin-3-on kann beispielsweise gemäß der US 5466818 hergestellt werden. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich z.B. durch Säulenchromatographie reinigen. werden. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich z.B. durch Säulenchromatographie reinigen.

[0022] Das 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat ist im Handel erhältlich, beispielsweise von der Fa. Troy Chemical Company unter den Handelsnamen Polyphase[®], Polyphase[®] AF-1 und Polyphase[®] NP-1, oder von der Firma Olin Corporation unter dem Handelsnamen Omacide[®] IPBC 100.

[0023] Bei der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung handelt es sich um ein System, bei dem die Kombination aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat synergistisch eine biozide Wirkung entfaltet, die größer ist als jene, die jede dieser Verbindungen allein aufweist.

[0024] Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auf sehr unterschiedlichen Gebieten eingesetzt werden. Sie eignet sich beispielsweise für den Einsatz in Anstrichmitteln, Putzen, Ligninsulfonaten, Kreideaufschlämmungen, Klebstoffen, Photochemikalien, caseinhaltigen Produkten, stärkehaltigen Produkten, Bitumenemulsionen, Tensidlösungen, Kraftstoffen, Reinigungsmitteln, kosmetischen Produkten, Wasserkreisläufen, Polymerdispersionen und Kühlschmierstoffen gegen den Befall durch beispielsweise Bakterien, filamentöse Pilze, Hefen und Algen.

[0025] Bei der praktischen Anwendung kann die Biozidzusammensetzung entweder als fertiges Gemisch oder durch getrennte Zugabe der Biozide und der übrigen Komponenten der Zusammensetzung in den zu konservierenden Stoff eingebracht werden.

35 [0026] Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

[0027] Mit diesem Beispiel wird der Synergismus von Kombinationen aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat in der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung aufgezeigt.

[0028] Dazu wurden wäßrige Gemische mit unterschiedlichen Konzentrationen an 2-Methylisothiazolin-3-on (MIT) und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat (IPBC) hergestellt und es wurde die Wirkung dieser Gemische auf Saccharomyces cerevisiae geprüft.

[0029] Die wäßrigen Gemische enthielten außer der Biozidkomponente und Wasser noch ein Nährmedium, nämlich eine Sabouraud-Maltose-Bouillon (Handelsprodukt "Merck Nr. 10393"). Die Zelldichte von Saccharomyces cerevisiae lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

[0030] In der nachfolgenden Tabelle I sind die verwendeten Konzentrationen von MIT und IPBC angegeben. Ferner ist daraus ersichtlich, ob jeweils ein Wachstum des Mikroorganismus stattfand (Symbol "+") oder nicht (Symbol "-").

[0031] Die Tabelle I zeigt somit auch die minimalen Hemmkonzentrationen (MHK). Hiernach ergibt sich beim Einsatz von MIT allein ein MHK-Wert von 150 ppm und beim Einsatz von IPBC allein ein MHK-Wert von 10 ppm. Dagegen sind die MHK-Werte von Gemischen aus MIT und IPBC deutlich niedriger, das heißt MIT und IPBC wirken in ihrer Kombination synergistisch.

55

Tabelle I

MHK-Werte bezüglich Saccharomyces cerevisiae bei einer Inkubationszeit von 72 h

7.5

10

Konzentration IPBC (ppm)

0,5

0

5

10

15

20

25

[0032] Der auftretende Synergismus wird mittels der in der Tabelle II angegebenen Berechnung des Synergieindex zahlenmäßig dargestellt. Die Berechnung des Synergieindex erfolgt nach der Methode von F.C. Kull et al., Applied Microbiology, Bd. 9 (1961), S. 538. Hier wird der Synergieindex mit der folgenden Formel berechnet:

30

Synergieindex SI =
$$Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$$
.

[0033] Bei der Anwendung dieser Formel auf das hier geprüfte Biozidsystem haben die Größen in der Formel folgende Bedeutung:

[0034] Wenn der Synergieindex einen Wert von über 1 aufweist, bedeutet dies, daß ein Antagonismus vorliegt. Wenn

35

- Q_a = Konzentration von MIT im Biozidgemisch aus MIT und IPBC
- Q_A = Konzentration von MIT als einziges Biozid

Konzentration MIT (ppm)

300 250

200 150 100

10 5 0 15

12,5

- $Q_b = Konzentration von IPBC im Biozidgemisch aus MIT und IPBC$
 - Q_B = Konzentration von IPBC als einziges Biozid

der Synergieindex den Wert 1 annimmt, bedeutet dies, daß eine Addition der Wirkung der beiden Biozide gegeben ist. Wenn der Synergieindex einen Wert von unter 1 annimmt, bedeutet dies, daß ein Synergismus der beiden Biozide

besteht.

50

55

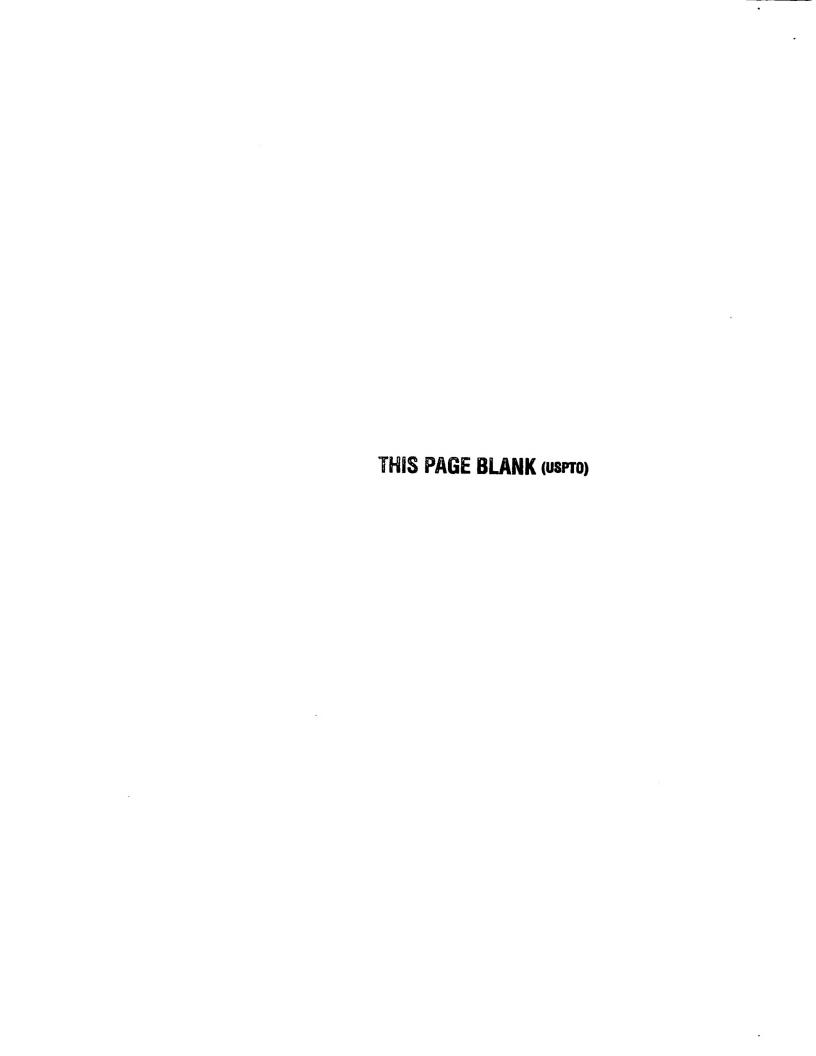


Tabelle II

	Berechnung des Synergieindex bezü			h Saccharomyc	es cerevisiae bei	einer Inku	bationsze	it von 72 h
5	MH	(bei		Konzer	ntration	Q _a /Q _A	Q _b /Q _B	Synergieindex
10	MIT-Konzen- tration Q _a IPBC-Kon- zentration (ppm) Q _b (ppm)		Gesamt-kon- zentration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
	0	10	10	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	5	7,5	12,5	40,0	60,0	0,03	0,75	0,78
15	10	7,5	17,5	57,1	42,9	0,07	0,75	0,82
	25	5	30	83,3	16,7	0,17	0,50	0,67
	50	5	55	90,9	9,1	0,33	0,50	0,83
20	75	4	79	94,9	5,1	0,50	0,40	0,90
	100	2	102	98,0	2,0	0,67	0,20	0,87
	150	0	150	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

[0035] Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß der optimale Synergismus, d.h. der niedrigste Synergieindex (0,67) eines MIT/IPBC-Gemisches, bei einem Gemisch aus 83.3 Gew% MIT und 16.7 Gew% IPBC liegt.

Beispiel 2

35

40

45

50

55

[0036] Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Änderung, daß die Inkubationszeit statt 72 h nun 96 h betrug.
 [0037] Aus der nachfolgenden Tabelle III sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich.
 Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 150 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 10 ppm.

Tabelle III

Konzentration MIT (ppm)			_	Konze	entrati	on IPI	3C (p r	om)			
	15	12,5	10	7,5	5	4	3	2	1	0,5	0
300	•	•	•	-	-	-	-	-	-	-	-
250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	.
200		-	-	-	-	-	-	.	.	-	
150	•	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
100	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	4
. 75	-	-	-	-	-	.	+	+	+	+	۱ ا
50		-	-	-	-	+	+	+	+	+	₁
25		-	-	-	-	+	+	+	+	+	۱.
15		-	-	-	+	+	+	+	+	+	4
10	-	-		-	+	+	+	+	+	+	₊
5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	₊
0	-		-	+	+	+	+	+	+	+	4

[0038] Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle IV. Hiernach lag bei Saccharomyces cerevisiae der niedrigste Syn rgieindex (0,67) bei einem Gemisch aus 83,3 Gew% MIT und 16,7 Gew% IPBC.

5

Tabelle IV

MHI	K bei		Konzentration		Q_a/Q_A	Q _b /Q _B	Synergieindex
MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zentration Q _b (ppm)	Gesamtkon- zentration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _e /Q _A + Q _b /Q _B
0	10	10	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
5	7,5	12,5	40,0	60,0	0,03	0,75	0,78
10	7,5	17,5	57,1	42,9	0,07	0,75	0,82
25	5	30	83,3	16,7	0,17	0,50	0,67
50	5	55	90,9	9,1	0,33	0,50	0,83
75	4	79	94,9	5,1	0,50	0,40	0,90
100	2	102	98,0	2,0	0,67	0,20	0,87
150	0	150	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 3

30 [0039] Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus von MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Candida valida aufgezeigt.

[0040] Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

35 [0041] Aus der nachfolgenden Tabelle V sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 75 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 2,5 ppm.

Tabelle V

45

40

50

55

MHK-Werte b	ezügli	ch Ca	andida	valida	bei ei	ner Inku	bation	nszeit vo	n 96 h		
Konzentration MIT (ppm)		-		K	onzen	tration II	PBC (ppm)			
	7,5	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0
300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
250	-			-	-	-	-	-	-	-	١.
200	-	-	-	-	-	-			-	-	-
150	-		.	-	-	-		-	-		.
100	-		-	-	-	-		-	-	-	.
75	-		-	-	-	-		-	-	-	-
50	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
25	-	-	-		-	-	-	+	+	+	+
15	-	-	-		-	+	+	+	+	+	+
10			.	-	-	+	+	+	+	+	+

Tabelle V (fortgesetzt)

MHK-Werte bezüglich Candida valida bei einer Inkubationszeit von 96 h											
Konzentration MIT (ppm)		Konzentration IPBC (ppm)									
	7,5	7,5 5 2,5 2 1,5 1,25 1 0,75 0,5 0,25 0									
5	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
0	-	- - - + + + + + + +									

[0042] Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VI. Hiernach lag bei Candida valida der niedrigste Synergieindex (0,73) bei einem Gemisch aus 87,0 Gew% MIT und 13 Gew% IPBC sowie auch bei einem Gemisch aus 96,2 Gew% MIT und 3,8 Gew% IPBC.

Tabelle VI

	Be	erechnung des	Synergismus be	züglich Candida	valida bei einer	Inkubation	szeit von 9	96 h
	МН	(bei		Konzei	ntration	Q _e /Q _A	Q _b /Q _B	Synergieindex
20	MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zentration Q _b (ppm)	Gesamtkon- zentration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
25	0	2,5	2,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
	10	2	12	83,3	16,7	0,13	0,80	0,93
	10	1,5	11,5	87,0	13,0	0,13	0,60	0,73
30	15	1,5	16,5	90,9	9,1	0,20	0,60	0,80
	25	1,5	26,5	94,3	5,7	0,33	0,60	0,93
	25	1,25	26,25	95,2	4,8	0,33	0,50	0,83
	25	1	26	96,2	3,8	0,33	0,40	0,73
35	75	0	75	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 4

40 [0043] Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden Wirkstoffe MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Aspergillus niger aufgezeigt.

[0044] Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

45 [0045] Aus der nachfolgenden Tabelle VII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 750 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 5 ppm.

Tabelle VII

50

55

5

10

15

Konzentration MIT (ppm)				k	Conzentr	ation	IPBC (p	pm)			
	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0
750	-	-	-	•	-	-	•	-	-	-	-
500	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
250		.	-	+	+	+	+	+	+	+	+

L....

Tabelle VII (fortgesetzt)

MHK-Werte be	ezügl	glich Aspergillus niger bei einer Inkubationszeit von 96 h									
Konzentration MIT (ppm)				K	onzentr	ation	IPBC (p	pm)			
	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0
100	•	-	+	+	+	+	+	+	+	+	4
50	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	4
40	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
30	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
20	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	۱ ،
15	•	+	+	+	+	+	+	+	+	+	4
10	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	4
7,5	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	4
. 5	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	₁
0		+	+	+	+	+	+	+	+	+	4

[0046] Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VIII. Hiernach lag bei Aspergillus niger der niedrigste Synergieindex (0,63) bei einem Gemisch aus 97,6 Gew% MIT und 2,4 Gew% IPBC.

Tabelle VIII

	Ber	echnung des Sy	nergieindex be	pezüglich Aspergillus niger bei einer Inkubationszeit von 96 h								
30	МН	(bei		Konzei	ntration	Q _e /Q _A	Q _b /Q _B	Synergieindex				
35	MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zentration Q _b (ppm)	Gesamtkon- zentration MIT + IPBC $Q_a + Q_b$ (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _a /Q _A + Q _b /Q _B				
	0	5	5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00				
	100	2,5	102,5	97,6	2,4	0,13	0,50	0,63				
40	250	2,5	252,5	99,0	1,0	0,33	0,50	0,83				
40	250	2	252	99,2	0,8	0,33	0,40	0,73				
	500	1,5	501,5	99,7	0,3	0,67	0,30	0,97				
_	500	1,25	501,25	99,8	0,2	0,67	0,25	0,92				
45	500	1	501	99,8	0,2	0,67	0,20	0,87				
	750	0	750	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00				

Beispiel 5

5

10

15

20

25

[0047] Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden Wirkstoffe MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Penicillium funiculosum aufgezeigt.

[0048] Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

[0049] Aus der nachfolgenden Tabelle IX sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 200 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 1,5 ppm.

Tabelle IX

MHK-Werte bezü	glich	ch Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 72 h									
Konzentration MIT (ppm)				ĸ	onzentr	ation	IPBC (p	pm)			
	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0
200		-	-	-	-	-	-	-	-	•	-
150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
100		-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
75		-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
50	•	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
40	•	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
30		-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
20	•	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
15		-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
10		-	-			+	+	+	+	+	+
5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
0	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+

[0050] Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle X. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum der niedrigste Synergieindex (0,71) bei einem Gemisch aus 99,3 Gew% MIT und 0,7 Gew% IPBC.

Tabelle X

	Berech	nung des Syne	rgieindex bezüg	iglich Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 72 h							
35	МН	(bei		Konzei	ntration	Q _e /Q _A	Q _b /Q _B	Synergieindex			
40	MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zentration Q _b (ppm)	Gesamtkon- zentration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _e /Q _A + Q _b /Q _B			
	0	1,5	1,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00			
	10	1,25	11,25	88,9	11,1	0,05	0,83	0,88			
45	15	1,25	16,25	92,3	7,7	80,0	0,83	0,91			
	20	1,25	21,25	94,1	5,9	0,10	0,83	0,93			
	30	1	31	96,8	3,2	0,15	0,67	0,82			
	40	1	41	97,6	2,4	0,20	0,67	0,87			
50	50	1	51	98,0	2,0	0,25	0,67	0,92			
	75	0,75	75,75	99,0	1,0	0,38	0,50	0,88			
	75	0,5	75,5	99,3	0,7	0,38	0,33	0,71			
55	150	0,25	150,25	99,8	0,2	0,75	0,17	0,92			
	200	0	200	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00			

5

10

15

20

25

30

THIS	PAGE	BLANK	(USPTO)
			9.7

Beispiel 6

35

[0051] Beispiel 5 wurde wiederholt mit der Änderung, daß die Inkubationszeit statt 72 h nun 96 h betrug.
 [0052] Aus der nachfolgenden Tabelle XI sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich.
 Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 200 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 1,5 ppm.

Tabelle XI

MHK-Werte bezüglich Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 96 h 10 Konzentration MIT (ppm) Konzentration IPBC (ppm) 2,5 2 1,5 1,25 0,75 0,5 0,25 0,1 0 200 150 15 100 75 50 40 30 20 25 15 10 5 0 30

[0053] Beim gleichzeitigen Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XII. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum der niedrigste Synergieindex (0,71) bei einem Gemisch aus 99,3 Gew% MIT und 0,7 Gew% IPBC.

Tabelle XII

Bered	hnung des Syne	rgieindex bezüg	lich Penicillium f	uniculosum bei e	iner Inkub		von 96 h
, М	MHK bei		Konzentration			Q _b /Q _B	Synergie- index
MIT-Konzen- tration Q _a (ppm)	IPBC-Kon- zen-tration Q _b (ppm)	Gesamt-kon- zen-tration MIT + IPBC Q _a + Q _b (ppm)	MIT (Gew%)	IPBC (Gew%)			Q _a /Q _A + Q _b /Q _B
0	1,5	1,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
40	1	41	97,6	2,4	0,20	0,67	0,87
50	1	51	98,0	2,0	0,25	0,67	0,92
75	0,75	75,75	99,0	1,0	0,38	0,50	0,88
75	0,5	75,5	99,3	0,7	0,38	0,33	0,71
150	0,25	150,25	99,8	0,2	0,75	0,17	0,92
200	0	200	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Patentansprüche

5

15

- Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden k\u00fannen, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozidzusammensetzung als einen weiteren bioziden Wirkstoff 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat enth\u00e4lt.
- Biozidzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat im Gewichtsverhältnis von (100-1):(1-50) enthält.
- Biozidzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat im Gewichtsverhältnis von (15-1):(1-8) enthält.
 - 4. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-lod-2-propinyl-N-butylcarbamat in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 20 Gew%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.
 - 5. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein polares und/oder ein unpolares flüssiges Medium enthält.
- 6. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als polares flüssiges Medium Wasser, einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Glykol, einen Glykolether, einen Glykolester, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid, 2,2,4-Trimethylpentandiolmonoisobutyrat oder ein Gemisch aus solchen Stoffen enthält.
- 25 7. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das polare flüssige Medium Wasser ist und die Zusammensetzung einen pH-Wert von 6 bis 8 aufweist.
 - 8. Verwendung einer Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Bekämpfung von schädlichen Mikroorganismen.

35

30

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 98 11 5723

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit der maßgeblichen Teile	Angabe, soweit erforderlich,	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
	US 5 190 944 A (HSU JEMII * Ansprüche 1,3-7 * * Spalte 2, Zeile 54 - Zo * Spalte 3, Zeile 15 - Zo * Tabelle 10 *	eile 62 *	1-8	A01N47/12 //(A01N47/12, 43:80)
·				
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Der vor	fliegende Recherchenbericht wurde für alle	<u> </u>		
	DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 22. März 1999	Dece	Profer orte, D
X : von t Y : von t ande	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE Desonderer Bedeutung allein betrachtet Desonderer Bedeutung in Verbindung mit einer ren Veröffentlichung derselben Kategorie nologischer Hintergrund	T : der Erfindung zu E : äteres Patentdol nach dem Anmel D : In der Anmeldun L : aus anderen Grü	grunde liegende T kument, das jedoc dedatum veröffen g angeführtes Dol nden angeführtes	heorien oder Grundsätze th erst am oder tlicht worden ist current

13

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 98 11 5723

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-03-1999

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82





WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGEN Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

A01N 47/12 // (A01N 47/12, 43:80)

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/10393

nternationale veroffentischungsnummer: WO 00/10393

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

2. März 2000 (02.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/06056

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1999 (18.08.99)

(30) Prioritätsdaten:

98115723.3

20. August 1998 (20.08.98)

EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THOR CHEMIE GMBH [DE/DE]; Landwehrstrasse 1, D-67346 Speyer (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANTONI-ZIMMERMANN, Dagmar [DE/DE]; Christian-Eberle-Strasse 2a, D-67346 Speyer (DE). BAUM, Rüdiger [DE/DE]; Goethestrasse 29, D-68753 Waghäusel (DE). WUNDER, Thomas [DE/DE]; Böhläckerstrasse 15, D-67435 Neustadt/Weinstrasse (DE). SCHMIDT, Hans-Jürgen [DE/DE]; Draisstrasse 35b, D-67346 Speyer (DE).

(74) Anwälte: DIEHL, Hermann, O., Th. usw.; Augustenstrasse 46, D-80333 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SYMERGISTIC BIOCIDE COMPOSITION

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE BIOZIDZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract

The invention relates to a biocide composition which can be added to substances susceptible to infestation by harmful microorganisms. Said composition contains 2-methylisothiazolin-3-one as biocidal active ingredient and is characterized by the fact that it contains 3-iodo-2-propinyl-N-butylcarbamate as further biocidal active ingredient. In comparison with its individual constituents the composition provided for by the invention presents a synergistic biocidal action.

(57) Zusammenfassung

Angegeben wird eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff. Die Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren bioziden Wirkstoff 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat enthält. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist im Vergleich zu ihren Einzelkomponenten eine synergistische biozide Wirkung auf.

WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

A01N 47/12 // (A01N 47/12, 43:80)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

WO 00/10393

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

2. März 2000 (02.03.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/06056

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1999 (18.08.99)

(30) Prioritätsdaten:

98115723.3

20. August 1998 (20.08.98)

EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): THOR CHEMIE GMBH [DE/DE]; Landwehrstrasse 1, D-67346 Speyer (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANTONI-ZIMMERMANN, Dagmar [DE/DE]; Christian-Eberle-Strasse 2a, D-67346 Speyer (DE). BAUM, Rudiger [DE/DE]; Goethestrasse 29, D-68753 Waghäusel (DE). WUNDER, Thomas [DE/DE]; Böhläckerstrasse 15, D-67435 Neustadt/Weinstrasse (DE). SCHMIDT, Hans-Jürgen [DE/DE]; Draisstrasse 35b, D-67346 Speyer (DE).

(74) Anwälte: DIEHL, Hermann, O., Th. usw.; Augustenstrasse 46, D-80333 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

(54) Title: SYNERGISTIC BIOCIDE COMPOSITION

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE BIOZIDZUSAMMENSETZUNG

(57) Abstract

The invention relates to a biocide composition which can be added to substances susceptible to infestation by harmful microorganisms. Said composition contains 2-methylisothiazolin-3-one as biocidal active ingredient and is characterized by the fact that it contains 3-iodo-2-propinyl-N-butylcarbamate as further biocidal active ingredient. In comparison with its individual constituents the composition provided for by the invention presents a synergistic biocidal action.

(57) Zusammenfassung

Angegeben wird eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff. Die Zusammensetzung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteren bioziden Wirkstoff 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat enthält. Die erfindungsgemäße Zusammensetzung weist im Vergleich zu ihren Einzelkomponenten eine synergistische biozide Wirkung auf.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
Bulgarien	ΗU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
Kanada	ΙT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
-	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
Côte d'Ivoire	KP	•	NZ	Neusecland	zw	Zimbabwe
Kamerun		Korea	PL	Polen		
China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
Kuba		Kasachstan	RO	Rumānien		
Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
Esiland	LR	Liberia	SG	· Singapur		
	Armenien Österreich Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados Belgien Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Côte d'Ivoire Kamerun China Kuba Tschechische Republik Deutschland Dånemark	Armenien FI Österreich FR Australien GA Aserbaidschan GB Bosnien-Herzegowina GE Barbados GH Belgien GN Burkina Faso GR Bulgarien HU Benin IE Brasilien IL Belarus IS Kanada IT Zentralafrikanische Republik JP Kongo KE Schweiz KG Côte d'Ivoire KP Kamerun China KR Kuba KZ Tschechische Republik LC Deutschland LI Danemark LK	Armenien Österreich FR Frankreich Australien GA Gabun Aserbaidschan GB Bosnien-Herzegowina Belgien GN Guinea Burkina Faso Burkina Faso GR Griechenland Bulgarien HU Ungarm Benin IE Irland Brasilien IL Israel Belarus IS Island Kanada IT Italien Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz KG K'rgisistan Côte d'Ivoire KAP Kamerun China KR Republik Korea Kuba Tschechische Republik LC St. Lucia Deutschland Danemark KG Gabun Gabun Gabun Gerankreich Gabun Gabun Gerogien Gouinea Griechenland Ungarm Irland Israel Island Island Israel Island Islaien Zentralafrikanische Republik Korgo KE Kenia Schweiz KG Kirgisistan Korea Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik Korea Kuba LC St. Lucia Liechtenstein Danemark LK Sri Lanka	Armenien FI Finnland LT Osterreich FR Frankreich LU Australien GA Gabum LV Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Barbados GH Ghana MG Belgien GN Guinea MK Burkina Faso GR Griechenland Bulgarien HU Ungarm ML Benin IE Irland MN Brasilien IL Israel MR Belarus IS Island MW Kanada ITT Italien MX Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Kongo KE Kenia NL Schweiz KG Kirgisistan NO Schweiz KG Kirgisistan NO Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NO Kamerun KR Republik Korea PL China KR Republik Korea PT Kuba KZ Kasachstan RO Tschechische Republik LC St. Lucia RU Deutschland LI Liechtenstein SD Danemark LK Sri Lanka SE	Armenien Sterreich FR Frankreich LU Luxemburg Australien GA Gabun LV Lettland Aserbaidschan GB Serbaidschan GE Georgien MD Republik Moldau Barbados GH Ghana Belgien GN Guinea Burkina Faso GR Griechenland Benin IE Irland MN Mongolei Brasilien IL Israel Belarus IS Island MM Malawi Kanada IT Italien MM Malawi Kanada IT Italien MM Mongo KE Kenia Senweiz KG Kirgisistan NO Norwegen Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik Kanada KR Republik Korea PL Polen China KR Republik Korea PL Portugal Kusaschstan RO Rumānien Rusussche Föderation Danemark LL Sri Lanka SE Schweden	Armenien FI Fimiland LT Litauen SK Osterreich FR Frankreich LU Luxemburg SN Australien GA Gabun LV Lettland SZ Aserbaidschan GB Vereinigtes Königreich MC Monaco TD Bosnien-Herzegowina GE Georgien MD Republik Moldau TG Barbados GH Ghana MG Madagaskar TJ Belgien GN Guinea MK Die ehemalige jugoslawische TM Burkina Faso GR Griechenland Republik Mazedonien TR Bulgarien HU Ungarn ML Mali TT Benin IE Irland MN Mongolei UA Brasilien IL Israel MR Mauretanien UG Belarus IS Island MW Malawi US Kanada IT Italien MX Mexiko Zentralafrikanische Republik JP Japan NE Niger UZ Kongo KE Kenia NL Niederlande VN Schweiz KG Kirgisistan NO Norwegen YU Côte d'Ivoire KP Demokratische Volksrepublik NZ Neusceland ZW Kamerun KR Republik Korea PT Portugal Kuba KZ Kasachstan RO Rumänien Tschechische Republik LC St. Lucia RU Russische Föderation Deutschland LI Liechtenstein SD Sudan Danemark LK Sri Lanka SE Schweden

WO 00/10393 PCT/EP99/06056

Synergistische Biozidzusammensetzung

5

20

25

30

35

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die von schädlichen Mikroorganismen befallen werden können. Insbesondere richtet sich die Erfindung auf eine Biozidzusammensetzung mit einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff.

Biozide Mittel werden in vielen Bereichen eingesetzt, beispielsweise zur Bekämpfung von schädlichen Bakterien, Pilzen
oder Algen. Es ist seit langem bekannt, in solchen Zusammensetzungen 4-Isothiazolin-3-one (die auch als 3-Isothiazolone
bezeichnet werden) einzusetzen, da sich unter diesen sehr
wirksame biozide Verbindungen befinden.

Eine dieser Verbindungen ist 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3on. Sie weist zwar eine gute biozide Wirkung auf, hat aber
bei ihrer praktischen Handhabung verschiedene Nachteile.
Beispielsweise löst die Verbindung bei Personen, die damit
umgehen, häufig Allergien aus. Auch bestehen in manchen
Ländern gesetzliche Beschränkungen für den AOX-Wert, d. h. es
darf im Wasser eine bestimmte Konzentration von an Aktivkohle
adsorbierbaren organischen Chlor-, Brom- und Iodverbindungen
nicht überschritten werden. Dies verhindert dann den Einsatz
von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on im gewünschten Umfang.
Ferner ist die Stabilität dieser Verbindung unter bestimmten
Bedingungen, z.B. bei hohen pH-Werten oder in Anwesenheit von
Nucleophilen oder Reduktionsmitteln, nicht ausreichend.

Ein weiteres bekanntes Isothiazolin-3-on mit biozider Wirkung ist 2-Methylisothiazolin-3-on. Die Verbindung vermeidet zwar verschiedene Nachteile von 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, beispielsweise das hohe Allergierisiko, hat aber eine wesentlich geringere biozide Wirkung. Ein einfacher Austausch von

5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on durch 2-Methylisothiazolin-3-on ist daher nicht möglich.

Es ist auch schon bekannt, eine Kombination aus verschiedenen Isothiazolin-3-onen zu benutzen. Beispielsweise ist in der EP 0676140 Al eine synergistische biozide Zusammensetzung beschrieben, die 2-Methylisothiazolin-3-on (2-Methyl-3-isothiazolon) und 2-n-Octylisothiazolin-3-on (2-n-Octyl-3-isothiazolon) enthält.

10

15

20

25

30

35

5

In der JP 01224306 (Chemical Abstracts, Band 112, Nr. 11, 12. März 1990, Referat Nr. 93924) ist eine Biozidzusammensetzung angegeben, die aus 2-Methylisothiazolin-3-on, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on besteht.

sind synergistische Biozidzusammender US 5328926 setzungen die Kombinationen aus 1,2bekannt, Iodpropargylverbindung Benzisothiazolin-3-on und einer (Iodpropinylverbindung) sind. Als eine solche Verbindung ist beispielsweise 3-Iodproparqyl-N-butylcarbamat genannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Biozidzusammensetzung anzugeben, die dadurch verbessert ist, daß ihre Komponenten synergistisch zusammenwirken und deshalb beim gleichzeitigen Einsatz in geringeren Konzentrationen verwendet werden können, verglichen mit den Konzentrationen im Falle der Einzelkomponenten. So sollen der Mensch und die Umwelt weniger belastet sowie die Kosten der Bekämpfung schädlicher Mikroorganismen gesenkt werden.

Diese Aufgabe löst die Erfindung durch eine Biozidzusammenan 2-Methylisothiazolin-3-on als setzung mit einem Gehalt biozidem Wirkstoff, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als einen weiteren bioziden Wirkstoff 3-Iod-2-propinyl-Nbutylcarbamat enthält.

5

10

15

20

30

35

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung hat den Vorteil, daß sie bisher in der Praxis benutzte, aber mit Nachteilen bezüglich Gesundheit und Umwelt behaftete Wirkstoffe, z. B. das 5-Chlor-2-methylisothiazolin-3-on, ersetzen kann.

PCT/EP99/06056

Ferner können die erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzungen bei Bedarf nur mit Wasser als flüssigem Medium hergestellt werden. Dabei ist der Zusatz von Emulgatoren, organischen Lösungsmitteln und/oder Stabilisatoren nicht nötig.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung enthält das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat normalerweise im Gewichtsverhältnis von (100-1):(1-50), vorzugsweise im Gewichtsverhältnis von (15-1):(1-8), insbesondere im Gewichtsverhältnis von (4-1):(1-4).

In der Biozidzusammensetzung liegen das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat in einer Gesamtkonzentration von vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew%, insbesondere von 1 bis 20 Gew%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 10 Gew%, jeweils bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, vor.

25 Es ist zweckmäßig, die Biozide der erfindungsgemäßen Zusammensetzung in Kombination mit einem polaren oder unpolaren flüssigen Medium einzusetzen. Dabei kann dieses Medium beispielsweise in der Biozidzusammensetzung und/oder in dem zu konservierenden Stoff vorgegeben sein.

Bevorzugte polare flüssige Medien sind Wasser, ein aliphatischer Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Ethanol und Isopropanol, ein Glykol, z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Dipropylenglykol und Tripropylenglykol, ein Glykolether, z.B. Butylglykol und Butyldiglykol, ein Glykolester, z.B. Butyldiglykolacetat, 2,2,4-Trimethylpen-

WO 00/10393 PCT/EP99/06056

tandiolmonoisobutyrat, ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-Dimethylformamid oder ein Gemisch aus solchen Stoffen. Das polare flüssige Medium ist insbesondere Wasser, wobei die entsprechende Biozidzusammensetzung in ihrem pH-Wert vorzugsweise neutral, z.B. auf einen pH-Wert von 6 bis 8, eingestellt ist.

5

10

20

Als unpolare flüssige Medien dienen z. B. Aromaten, vorzugsweise Xylol und Toluol.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auch gleichzeitig mit einem polaren und einem unpolaren flüssigen Medium kombiniert werden.

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann zusätzlich einen oder mehrere weitere biozide Wirkstoffe enthalten, die in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet ausgewählt werden. Spezielle Beispiele für solche zusätzliche bioziden Wirkstoffe sind nachfolgend angegeben.

Benzylalkohol 2,4-Dichlorbenzylalkohol 2-Phenoxyethanol 2-Phenoxyethanolhemiformal Phenylethylalkohol 5 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan Formaldehyd und Formaldehyd-Depotstoffe Dimethyloldimethylhydantoin Glyoxal Glutardialdehyd 10 Sorbinsäure Benzoesäure Salicylsäure p-Hydroxybenzoesäureester Chloracetamid 15 N-Methylolchloracetamid Phenole, wie p-Chlor-m-kresol und o-Phenylphenol N-Methylolharnstoff N, N'-Dimethylolharnstoff Benzylformal 20 4,4-Dimethyl-1,3-oxazolidin 1,3,5-Hexahydrotriazin Quartare Ammoniumverbindungen, wie N-Alkyl-N, N-dimethylbenzylammoniumchlorid und 25 Di-n-decyldimethylammoniumchlord Cetylpyridiniumchlorid Diguanidin Polybiguanid Chlorhexidin 30 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan 3,5-Dichlor-4-hydroxybenzaldehyd Ethylenglykolhemiformal Tetra-(hydroxymethyl)-phosphoniumsalze Dichlorophen 35 2,2-Dibrom-3-nitrilopropionsäureamid Methyl-N-benzimidazol-2-ylcarbamat

WO 00/10393

2-n-Octylisothiazolin-3-on

4,5-Dichlor-2-n-octylisothiazolin-3-on

4,5-Trimethylen-2-methylisothiazolin-3-on

2.2'-Dithio-dibenzoesaure-di-N-methylamid

Benzisothiazolinonderivate

2-Thiocyanomethylthiobenzthiazol

C-Formale, wie

2-Hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propandiol

2-Brom-2-nitropropan-1,3-diol

Umsetzungsprodukte von Allantoin

Beispiele für den Formaldehyd-Depotstoff sind N-Formale, wie

N, N'-Dimethylolharnstoff

N-Methylolharnstoff

Dimethyloldimethylhydantoin

N-Methylolchloracetamid

Umsetzungsprodukte von Allantoin

Glykolformale, wie

20 Ethylenglykolformal

Butyldiglykolformal

Benzylformal

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung können weitere übliche Bestandteile enthalten, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Biozide als Zusatzstoffe bekannt sind. Es sind dies z.B. Verdickungsmittel, Entschäumer, Stoffe zur Einstellung des pH-Werts, Duftstoffe, Dispergierhilfsmittel und färbende Stoffe.

30

5

10

15

Das 2-Methylisothiazolin-3-on und das 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat sind bekannte Stoffe. Das 2-Methylisothiazolin-3-on kann beispielsweise gemäß der US 5466818 hergestellt werden. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich z.B.

35 durch Säulenchromatographie reinigen.

werden. Das dabei erhaltene Reaktionsprodukt läßt sich z.B. durch Säulenchromatographie reinigen.

Das 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat ist im Handel erhältlich, beispielsweise von der Fa. Troy Chemical Company unter den Handelsnamen Polyphase[®], Polyphase[®] AF-1 und Polyphase[®] NP-1, oder von der Firma Olin Corporation unter dem Handelsnamen Omacide[®] IPBC 100.

Bei der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung handelt es sich um ein System, bei dem die Kombination aus 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat synergistisch eine biozide Wirkung entfaltet, die größer ist als jene, die jede dieser Verbindungen allein aufweist.

15

20

25

30

5

Die erfindungsgemäße Biozidzusammensetzung kann auf sehr unterschiedlichen Gebieten eingesetzt werden. Sie eignet sich beispielsweise für den Einsatz in Anstrichmitteln, Putzen, Ligninsulfonaten, Kreideaufschlämmungen, Klebstoffen, Photochemikalien, caseinhaltigen Produkten, stärkehaltigen Produkten, Bitumenemulsionen, Tensidlösungen, Kraftstoffen, Reinigungsmitteln, kosmetischen Produkten, Wasserkreisläufen, Polymerdispersionen und Kühlschmierstoffen gegen den Befall durch beispielsweise Bakterien, filamentöse Pilze, Hefen und Algen.

Bei der praktischen Anwendung kann die Biozidzusammensetzung entweder als fertiges Gemisch oder durch getrennte Zugabe der Biozide und der übrigen Komponenten der Zusammensetzung in den zu konservierenden Stoff eingebracht werden.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

10

15

PCT/EP99/06056 8

Beispiel 1

Mit diesem Beispiel wird der Synergismus von Kombinationen 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2-propinyl-Nbutylcarbamat in der erfindungsgemäßen Biozidzusammensetzung aufgezeigt.

Dazu wurden wäßrige Gemische mit unterschiedlichen Konzentra-2-Methylisothiazolin-3-on (MIT) und propinyl-N-butylcarbamat (IPBC) hergestellt und es wurde die Wirkung dieser Gemische auf Saccharomyces cerevisiae geprüft.

Die wäßrigen Gemische enthielten außer der Biozidkomponente und Wasser noch ein Nährmedium, nämlich eine Sabouraud-Maltose-Bouillon (Handelsprodukt "Merck Nr. 10393"). Zelldichte von Saccharomyces cerevisiae lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

- In der nachfolgenden Tabelle I sind die verwendeten Konzen-20 trationen von MIT und IPBC angegeben. Ferner ist daraus ersichtlich, ob jeweils ein Wachstum des Mikroorganismus stattfand (Symbol "+") oder nicht (Symbol "-").
- Die Tabelle I zeigt somit auch die minimalen Hemmkonzentra-25 tionen (MHK). Hiernach ergibt sich beim Einsatz von MIT allein ein MHK-Wert von 150 ppm und beim Einsatz von IPBC allein ein MHK-Wert von 10 ppm. Dagegen sind die MHK-Werte von Gemischen aus MIT und IPBC deutlich niedriger, das heißt MIT und IPBC wirken in ihrer Kombination synergistisch. 30

Tabelle I

MHK-Werte bezüglich Saccharomyces cerevisiae
bei einer Inkubationszeit von 72 h

5	Konzen- tration MIT				Konze	ntrat	ion I	PBC ((ppm)			
		7.5	10 5	7.0	7 =	5	4	3	2	1	0,5	0
	(mqq)	15	12,5	10	7,5		4				0,5	
	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	_
	150	-	-	~	-	-	-	-	-	-	-	-
	. 100	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	75	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	50	-	_	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	25	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	15	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	10	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	-	_	+	+	+	+	+	+	+	+

Der auftretende Synergismus wird mittels der in der Tabelle II angegebenen Berechnung des Synergieindex zahlenmäßig dargestellt. Die Berechnung des Synergieindex erfolgt nach der Methode von F.C. Kull et al., Applied Microbiology, Bd. 9 (1961), S. 538. Hier wird der Synergieindex mit der folgenden Formel berechnet:

Synergie index SI = $Q_a/Q_A + Q_b/Q_B$.

Bei der Anwendung dieser Formel auf das hier geprüfte Biozidsystem haben die Größen in der Formel folgende Bedeutung:

- 20 Q_a = Konzentration von MIT im Biozidgemisch aus MIT und IPBC
 - QA = Konzentration von MIT als einziges Biozid

10

15

 Q_b = Konzentration von IPBC im Biozidgemisch aus MIT und IPBC

 $Q_{\rm B}$ = Konzentration von IPBC als einziges Biozid

Wenn der Synergieindex einen Wert von über 1 aufweist, bedeutet dies, daß ein Antagonismus vorliegt. Wenn der Synergieindex den Wert 1 annimmt, bedeutet dies, daß eine Addition der Wirkung der beiden Biozide gegeben ist. Wenn der Synergieindex einen Wert von unter 1 annimmt, bedeutet dies, daß ein Synergismus der beiden Biozide besteht.

Tabelle II

Berechnung des Synergieindex bezüglich Saccharomyces

cerevisiae bei einer Inkubationszeit von 72 h

MHK	bei		Konzent	ration	Qa/QA	Q _b /Q _B	Synergie- index
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC		[
Konzen-	Konzen-	konzen-					
tration	tration	tration					
		MIT + IPBC					
Q_a	Qp	$Q_a + Q_b$					$Q_{\mathbf{a}}/Q_{\mathbf{A}}+$
(mqq)	(mgg)	(ppm)	(Gews)	(Gew ^e)			Q_{b}/Q_{B}
0	10	10	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
5	7,5	12,5	40,0	60,0	0,03	0,75	0,78
10	7,5	17,5	57,1	42,9	0,07	0,75	0,82
25	5	30	83,3	16,7	0,17	0,50	0,67
50	5	55	90,9	9,1	0,33	0,50	0,83
7 5	4	79	94,9	5,1	0,50	0,40	0,90
100	2	102	98,0	2,0	0,67	0,20	0,87
150	0	150	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Aus der Tabelle II ist ersichtlich, daß der optimale Synergismus, d.h. der niedrigste Synergieindex (0,67) eines

MIT/IPBC-Gemisches, bei einem Gemisch aus 83.3 Gew% MIT und 16.7 Gew% IPBC liegt.

5 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Änderung, daß die Inkubationszeit statt 72 h nun 96 h betrug.

Aus der nachfolgenden Tabelle III sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 150 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 10 ppm.

15

Tabelle III

MHK-Werte bezüglich Saccharomyces cerevisiae
bei einer Inkubationszeit von 96 h

Konzen- tration MIT				Konzei	ntrat	ion I	PBC ((ppm)			
(ppm)	15	10 5	1 0	7 5	_		_	2	•	0 =	0
	13	12,5	10	7,5	5	4	3	2	1	0,5	0
300	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-
250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	_
150	-	-	-	-	-	-	-	_	-	-	_
100	-	-	-	-	-	-	-	_	+	+	+
75	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
50	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
25	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
15	-	-	-	- ,	+	+	+	+	+	+	+
10	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
0	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+

20

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich

aus der Tabelle IV. Hiernach lag bei Saccharomyces cerevisiae der niedrigste Synergieindex (0,67) bei einem Gemisch aus 83,3 Gew% MIT und 16,7 Gew% IPBC.

5

Tabelle IV

Berechnung des Synergieindex bezüglich Saccharomyces
cerevisiae bei einer Inkubationszeit von 96 h

MHK	MHK bei			ration	Q_a/Q_A	Q _b /Q _B	Synergie- index
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC			
Konzen-	Konzen-	konzen-					
tration	tration	tration					
		MIT + IPBC					
$Q_{\mathbf{a}}$	Q _b	$Q_a + Q_b$					$Q_{\mathbf{a}}/Q_{\mathbf{A}}+$
(ppm)	(maga)	(mgg)	(Gew%)	(Gew%)			Q _b /Q _B
0	10	10	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
5	7,5	12,5	40,0	60,0	0,03	0,75	0,78
10	7,5	17,5	57,1	42,9	0,07	0,75	0,82
25	5	30	83,3	16,7	0,17	0,50	0,67
50	5	55	90,9	9,1	0,33	0,50	0,83
75	4	79	94,9	5,1	0,50	0,40	0,90
. 100	2	102	98,0	2,0	0,67	0,20	0,87
150	0	150	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

±0

20

Beispiel 3

Ähnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus von MIT und 15 IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Candida valida aufgezeigt.

Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.

Aus der nachfolgenden Tabelle V sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 75 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 2,5 ppm.

5

<u>Tabelle V</u>
MHK-Werte bezüglich Candida valida
bei einer Inkubationszeit von 96 h

10

15

Konzen- tration MIT			F	Conze	entrat	ion I	PBC	(ppm)			
(mqq)	7,5	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0
300	-	-	_	_	_	-	_	-		_	
250	-	-	-	-	_	-	-	_	_	-	-
200	-	~	-	-	-	_	-	_	_	-	_
150	-	-	~	_	-	-	-	_	_	-	_
100	-	-	-	_	-	-	_	-	-	-	_
75	-	-	-	-	-	_	_	_	_	_	-
50	-	-	-	-	_	-	_	+	+	+	+
25	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
15	_	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
10	-	-	-	-	-	+	+	. +	+	+	+
. 5	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
0	-	_	-	+	+	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VI. Hiernach lag bei Candida valida der niedrigste Synergieindex (0,73) bei einem Gemisch aus 87,0 Gew% MIT und 13 Gew% IPBC sowie auch bei einem Gemisch aus 96,2 Gew% MIT und 3,8 Gew% IPBC.

Tabelle VI

Berechnung des Synergismus bezüglich Candida valida
bei einer Inkubationszeit von 96 h

MHK	bei		Konzent	ration	Q_{a}/Q_{A}	Q _b /Q _B	Synergie- index
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC		į	
Konzen-	Konzen-	konzen-					
tration	tration	tration					
		MIT + IPBC			Ì		•
$Q_{\mathbf{a}}$	Q _D	Qa + Qb			1		Q_a/Q_A+
(ppm)	(ppm)	(mgg)	(Gew%)	(Gew%)			$Q_{\rm b}/Q_{\rm B}$
0	2,5	2,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
10	2	12	83,3	16,7	0,13	0,80	0,93
10	1,5	11,5	87,0	13,0	0,13	0,60	0,73
15	1,5	16,5	90,9	9,1	0,20	0,60	0,80
25	1,5	26,5	94,3	5,7	0,33	0,60	0,93
25	1,25	26,25	95,2	4,8	0,33	0,50	0,83
25	1	26	96,2	3,8	0,33	0,40	0,73
75	0	75	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 4

- Ahnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden Wirkstoffe MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Aspergillus niger aufgezeigt.
- Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-15 Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 96 h bei 25 °C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.
- Aus der nachfolgenden Tabelle VII sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 750 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 5 ppm.

Tabelle VII

MHK-Werte bezüglich Aspergillus niger
bei einer Inkubationszeit von 96 h

	onzen- ration MIT				Konze	ntrat	ion :	IPBC (ppm)			
	(ppm)	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0
	750	-	_	_	-	<u>-</u>	-	-	-	-	-	-
	500	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	250	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
	100 ·	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	50	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	·· 4 0	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	30	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	20	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	15	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	10	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	7,5	-	+	· +	+	+	+	+	+	+	+	+
•	5	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	0	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle VIII. Hiernach lag bei Aspergillus niger der niedrigste Synergieindex (0,63) bei einem Gemisch aus 97,6 Gew% MIT und 2,4 Gew% IPBC.

Tabelle VIII

Berechnung des Synergieindex bezüglich Aspergillus niger
bei einer Inkubationszeit von 96 h

_		

МНК		Konzent	ration	Q_a/Q_A	Q _b /Q _B	Synergie- index	
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC			
Konzen-	Konzen-	konzen-	1				
tration	tration	tration					
		MIT + IPBC					
$Q_{\mathbf{a}}$	Q _D	Qa + Qb					$Q_{\mathbf{a}}/Q_{\mathbf{A}}+$
(magg)	(magg)	(magq)	(Gew%)	(Gew%)			Q_{b}/Q_{B}
0	5	5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
100	2,5	102,5	97,6	2,4	0,13	0,50	0,63
250	2,5	252,5	99,0	1,0	0,33	0,50	0,83
250	2	252	99,2	0,8	0,33	0,40	0,73
500	1,5	501,5	99,7	0,3	0,67	0,30	0,97
500	1,25	501,25	99,8	0,2	0,67	0,25	0,92
500	1	501	99,8	0,2	0,67	0,20	0,87
750	0	750	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Beispiel 5

- Ahnlich wie im Beispiel 1 wird der Synergismus der beiden Wirkstoffe MIT und IPBC gegenüber dem Mikroorganismus Penicillium funiculosum aufgezeigt.
- Die Versuchsansätze enthielten wieder eine Sabouraud-Maltose-15 Bouillon als Nährmedium. Die Zelldichte lag bei 10⁶ Keime/ml. Die Inkubationszeit betrug 72 h bei 25°C. Jede Probe wurde mit 120 U/min auf einem Inkubationsschüttler bebrütet.
- Aus der nachfolgenden Tabelle IX sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 200 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 1,5 ppm.

Tabelle IX

MHK-Werte bezüglich Penicillium funiculosum
bei einer Inkubationszeit von 72 h

	nzen- ation				Konze	ntrat:	ion 1	IPBC (ppm)			
	MIT											
(ppm)	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0
	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	100	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	75 ·	_	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	50	-	-	-	-	-	-	+	+	.+	+	+
	40	-	_	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	30	_	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	20	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	15	-	_	-	-	_	+	+	+	+	+	+
	10	-	-	-	-	_	+	+	+	+	+	+
	5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
	0	1 -	_	_	_	+	+	+	+	+	+	+

Bei gleichzeitigem Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle X. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum der niedrigste Synergieindex (0,71) bei einem Gemisch aus 99,3 Gew% MIT und 0,7 Gew% IPBC.

5

Tabelle X

Berechnung des Synergieindex bezüglich Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 72 h

MHK	bei		Konzenti	ration	Q_a/Q_A	Q _D /Q _B	Synergie- index
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC		į	
Konzen-	Konzen-	konzen-					
tration	tration	tration					
		MIT + IPBC					
$Q_{\mathbf{a}}$	Qp	$Q_a + Q_b$					Q_a/Q_A+
(ppm)	(ppm)	(ppm)	(Gew%)	(Gewf)			$Q_{\rm b}/Q_{\rm B}$
0	1,5	1,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
10	1,25	11,25	88,9	11,1	0,05	0,83	0,88
15	1,25	16,25	92,3	7,7	0,08	0,83	0,91
20	1,25	21,25	94,1	5,9	0,10	0,83	0,93
30	1	31	96,8	3,2	0,15	0,67	0,82
40	1 1	41	97,6	2,4	0,20	0,67	0,87
50	1	51	98,0	2,0	0,25	0,67	0,92
75	0,75	75,75	99,0	1,0	0,38	0,50	0,88
75	0,5	75,5	99,3	0,7	0,38	0,33	0,71
150	0,25	150,25	99,8	0,2	0,75	0,17	0,92
200	0	200	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

15

Beispiel 6

Beispiel 5 wurde wiederholt mit der Änderung, daß die 10 Inkubationszeit statt 72 h nun 96 h betrug.

Aus der nachfolgenden Tabelle XI sind die MHK-Werte der geprüften Biozidzusammensetzungen ersichtlich. Der MHK-Wert beim Einsatz von MIT allein betrug 200 ppm und beim Einsatz von IPBC allein 1,5 ppm.

Konzen- tration MIT				Konze	entrat	ion	IPBC ((ppm)			
(ppm)	5	2,5	2	1,5	1,25	1	0,75	0,5	0,25	0,1	0
200	-	-	-	-	-	-	-	_	_		
150	-	-	-	-	-	-	-	_	_	+	+ .
100	-	-	-	-	-	-	-	_	+	+	+
75	-		-	-	-	-	_	-	+	+	+
50	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
40	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
30	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
20	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
15	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
10	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
5	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
0	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+

Beim gleichzeitigen Einsatz von MIT und IPBC trat ein Synergismus ein. Die Berechnung des Synergieindex ergibt sich aus der Tabelle XII. Hiernach lag bei Penicillium funiculosum der niedrigste Synergieindex (0,71) bei einem Gemisch aus 99,3 Gew% MIT und 0,7 Gew% IPBC.

5

10

Tabelle XII

Berechnung des Synergieindex bezüglich Penicillium funiculosum bei einer Inkubationszeit von 96 h

MHK bei		Konzentration			Q_a/Q_A	Op/OB	Synergie- index
MIT-	IPBC-	Gesamt-	MIT	IPBC	{		
Konzen-	Konzen-	konzen-			1		
tration	tration	tration					
		MIT + IPBC				i	
$Q_{\mathbf{a}}$	Qb	$Q_a + Q_b$					$Q_{\mathbf{a}}/Q_{\mathbf{A}}+$
(ppm)	(mgg)	(mgg)	(Gew%)	(Gew%)			Q _b /Q _B
0 .	1,5	1,5	0,0	100,0	0,00	1,00	1,00
40	1	41	97,6	2,4	0,20	0,67	0,87
50	1	51	98,0	2,0	0,25	0,67	0,92
75	0,75	75,75	99,0	1,0	0,38	0,50	0,88
75	0,5	75,5	99,3	0,7	0,38	0,33	0,71
150	0,25	150,25	99,8	0,2	0,75	0,17	0,92
200	0	200	100,0	0,0	1,00	0,00	1,00

Patentansprüche

1. Biozidzusammensetzung als Zusatz zu Stoffen, die 5 schädlichen Mikroorganismen befallen werden können, einem Gehalt an 2-Methylisothiazolin-3-on als biozidem Wirkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozidzusammensetzung als einen weiteren bioziden Wirkstoff 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat enthält.

10

2. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2propinyl-N-butylcarbamat im Gewichtsverhältnis von (100-1):(1-50) enthält.

15

3. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2propinyl-N-butylcarbamat im Gewichtsverhältnis von (15-1):(1-8) enthält.

20

25

- 4. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 2-Methylisothiazolin-3-on und 3-Iod-2-propinyl-N-butylcarbamat in einer Gesamtkonzentration von 1 bis 20 Gew%, bezogen auf die gesamte Biozidzusammensetzung, enthält.
- 5. Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein polares und/oder ein unpolares flüssiges Medium enthält.

30

35

6. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als polares flüssiges Medium Wasser,
einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ein Glykol, einen Glykolether, einen Glykolester,
ein Polyethylenglykol, ein Polypropylenglykol, N,N-

Dimethylformamid, 2,2,4-Trimethylpentandiolmonoisobutyrat oder ein Gemisch aus solchen Stoffen enthält.

7. Biozidzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das polare flüssige Medium Wasser ist und die Zusammensetzung einen pH-Wert von 6 bis 8 aufweist.

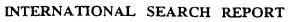
5

8. Verwendung einer Biozidzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Bekämpfung von schädlichen Mikroor-ganismen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int tional Application No PCT/FP 99/06056

		PC1/EP 99,	/06056
A CLASSIF	ACATION OF SUBJECT MATTER (A01N47/12, 43:80)		
	// (MOZNA) 12, 43.00)		
			Ì
B. FIELDS	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	tion and IPC	
	cumentation searched (classification system followed by classification	n symbols)	
IPC 7	A01N	•	
	<u></u>		ļ
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that so	ich documents are included in the fields se	earched
Bectronic da	sta base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
		······································	
X	US 5 190 944 A (HSŲ JEMIN C) 2 March 1993 (1993—03—02)		1-8
	claims 1,3-7		
	column 2, line 54 - line 62		
	column 3, line 15 - line 30 table 10		
	·		
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in anex
* Special ca	stegories of cited documents:	"I later document published after the int	emational filing date
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but
	document but published on or after the international	invention "X" document of particular relevance; the	cialmed invention
"L" docume	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the d	
CERTO	in or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an it	aventive step when the
other	meens	document is combined with one or if ments, such combination being obvi- in the art.	
later t	ent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"&" document member of the same pater	t family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international se	earch report
2	22 December 1999	11/01/2000	
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijewijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3018	Decorte, D	



Information on patent family members

Into ional Application No PCT/EP 99/06056

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date	
US 5190944	Α	02-03-1993	US	4906651 A	06-03-1990	
			US	5132306 A	21-07-1992	
			US	5322834 A	21-06-1994	
			AT	117506 T	15-02-1995	
			AU	623715 B	21-05-1992	
			AU	4686789 A	28-06-1990	
			CA	2004825 A	22-06-1990	
			DE	6 8920851 D	09-03-1995	
			DE	6 8920851 T	31-08-1995	
			EP	0375264 A	27-06-1990	
			ES	2068906 T	01-05-1995	
			FI	94208 B	28-04-1995	
			JP	2221203 A	04-09-1990	
			JP	2667026 B	22-10-1997	
			KR	136102 B	25-04-1998	
			MX	164395 B	11-08-1992	
		•	PT	92654 A,B	29-06-1990	
			US	5278178 A	11-01-1994	
			US	4990525 A	05-02-1992	
•			US	5246913 A	21-09-1993	



In ationales Aktenzeicher
PCT/FP 99/06056

		PCI/EP S	19/00056			
A KLASSI IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N47/12 //(A01N47/12,43:80)					
Nach der Int	ternationalen Patentidaasifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	atfikation und der IPK				
	RCHIERTE GEBIETE					
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol A01N	le)				
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebi	ete fallen			
Während de	er internationalen Recherche konsultiterte elektronische Datenbenk (N.	ame der Datenbank und evtl. verwende	te Suchbegriffe)			
C. ALS WE	SENTLICH ANGESCHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich umter Angabe	e der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.			
X	US 5 190 944 A (HSU JEMIN C) 2. März 1993 (1993-03-02) Ansprüche 1,3-7 Spalte 2, Zeile 54 - Zeile 62 Spalte 3, Zeile 15 - Zeile 30 Tabelle 10		1-8			
Wett	tere Veröffentlichungen eind der Fortsetzung von Feld C zu Jehmen	X Siche Anhang Pateratamille				
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuseinen ist der nach dem internationalen Anmeidedatum veröffentlicht worden ist Anmeidedatum veröffentlicht worden ist nach dem internationalen Anmeidedatum veröffentlichtung de geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweiffehaft erschehen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichtungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genammten Veröffentlichtung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie susgestührt) "O" Veröffentlichung, die sich aus einem mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach dem Prioritätsadatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung von Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen veröffentlichung die einer Facilytung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung und diese Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen veröffentlichung die einer Veröffentlichung und diese Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichung und diese Veröffentlichung mit einer oder mehreren diese Veröffentlichung die einer Dechangen diesen Veröffentlichung die einer Veröffentlichung d						
FIND GILBAN	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2260 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3018	Bevolmächtigter Bedlensteter Decorte. D				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

In donates Aktenzekthen
PCT/EP 99/06056

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokumen	Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentiamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5190944	02-03-1993	US	4906651 A	06-03-1990
		US	5132306 A	21-07-1992
		US	5322834 A	21-06-1994
		AT	117506 T	15-02-1995
		AU	623715 B	21-05-1992
		AU	4686789 A	28-06-1990
		CA	2004825 A	22-06-1990
		DE	6 8920851 D	09-03-1995
		DE	68920851 T	3 1- 08 -1995
		ΕP	0375264 A	27-06-1990
		ES	2068906 T	01-05-1995
		FI	94208 B	28-04-1995
		JP	2221203 A	04-09-1990
		JP	2667026 B	22-10-1997
		KR	136102 B	25-04-1998
		MX	164395 B	11-08-1992
		PT	92654 A,B	29-06-1990
		US	5278178 A	11-01-1994
		US	4990525 A	05-02-1992
	•	US	52 4 6913 A	21-09-1993

PCT

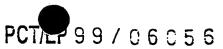
ANTRAG

Der Unterzeichnete beantragt, daß die vorliegende internationale Anmeldung nach dem Vertrag über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens behandelt wird.

Vom Anmeldeamt ausz	zufüllen —
PCT/EP 9 9 / 0 6 0 5	<u>6</u>
(18 08 1999) Internationales Anmeldedatum	1 8 AUG 1999
EUROPEAN PATENT OF A STEEL OF THE POT INTERNATIONAL A Name des Anmeldeamts und "PCT Inter	

internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des	Name des Anmeideamis und PCT International Application							
Patentwesens behandelt wird.	Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts (falls gewünscht) (max. 12 Zeichen) 46131/99 BT							
Feld Nr. I BEZEICHNUNG DER ERFINDUNG								
Synergistische Biozidzusammensetzung								
Feld Nr. II ANMELDER								
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Pei Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitz	rsonen vollständige amtliche des Staats anzugeben. Der Sitzes oder Wohnsitzes des es angegeben ist.)	Diese Person ist gleichzeitig Erlinder						
THOR Chemie GmbH Landwehrstraße 1 D-67346 Speyer		Telefaxnr.:						
Bundesrepublik Deutschland		·						
		Fernschreibnr.:						
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Sta	nat): DE						
Diese Person ist Anmelder alle Bestim- für folgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten X alle Bestimmung		nur die Vereinigten die im Zusatzfeld staaten von Amerika angegebenen Staaten						
Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEI	TERE) ERFINDER							
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname: bei juristischen P Bezeichnung, Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Nam- in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat de Anmelders, sojem nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsti ANTONI-ZIMMERMANN, Dagmar Christian-Eberle-Straße 2a 67346 Speyer Bundesrepublik Deutschland	e des Staats anzugeben. Der is Sitzes oder Wohnsitzes des zes angegeben ist.)	Diese Person ist: nur Anmelder Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nörig.)						
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (St	aat): DE -						
	gsstaaten mit Ausnahme Staaten von Amerika	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld Staaten von Amerika angegebenen Staaten						
X Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf	einem Fortsetzungsblatt ang	gegeben.						
Feld Nr. IV ANWALT ODER GEMEINSAMER VERT	·							
Die folgende Person wird hiermit bestellt/ist bestellt worden, um für den (die) Anmelder X Anwalt gemeinsamer vor den zuständigen internationalen Behörden in folgender Eigenschaft zu handeln als: X Anwalt Vertreter								
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname: bei juristischen Personen Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Na DIEHL, Hermann O. Th. LEIDESCHER, GLAESER, Joachim W.	me des Stäats anzugeben.)	Telefonnr.: 089/17 86 36-0 Telefaxnr.:						
HILTL, Elmar Augustenstraße 46 D-80333 München / Deutschland		089/178 40 33/34 Fernschreibnr.:						
Zustellanschrift: Dieses Kästchen ist anzukreuzen, wer im obigen Feld eine spezielle Zustellanschrift angegebe	nn kein Anwalt oder gemein en ist.	samer Vertreter bestellt ist und statt dessen						

Fortsetzung von Feld Nr. III WEITERE ANMELDER UND/ODER (WEITERE) ERFINDER							
Wird keines der folgenden Felder benutzt, so	sollte dieses Blatt dem Antrag nicht beigefügt werden.						
Name und Anschrift: (Familienname. Vorname: bei juristischen Person Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name des in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Sit Anmelders. sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes BAUM, Rüdiger Goethestraße 29 68753 Waghäusel Bundesrepublik Deutschland	nen vollständige amtliche i Staats anzugeben. Der zes oder Wohnstres des angegeben ist.) Diese Person ist: nur Anmelder X Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)						
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE						
Diese Person ist Anmelder alle Bestimmungsstaten alle Bestimmungsstaten der Vereinigten Stat	nur die Vereinigten die im Zusatzfeld						
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname: bei juristischen Person Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name dein diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des SAnmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes WUNDER, Thomas Böhläckerstraße 15 67435 Neustadt/Weinstraße Bundesrepublik Deutschland	nen vollständige amtliche is Staats anzugeben. Der itzes oder Wohnsitzes des angegeben ist.) Diese Person ist: nur Anmelder X Anmelder und Erfinder nur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehenden Angaben nicht nötig.)						
Staatsangehörigkeit (Staat): DE	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE						
Diese Personist Anmelder türfolgende Staaten: alle Bestimmungsstaaten alle Bestimmungsstaaten der Vereinigten Sta	taaten mit Ausnahme X nur die Vereinigten die im Zusatzfeld angegebenen Staaten						
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname: bei juristischen Pers Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name din diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitzes SCHMIDT, Hans-Jürgen Draisstraße 35b 67346 Speyer Bundesrepublik Deutschland	onen vollständige amtliche les Staats anzugeben. Der Sitzes oder Wohnsitzes des s angegeben ist.) Diese Person ist:						
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat): DE						
	staaten mit Ausnahme X nur die Vereinigten die im Zusatzfeld aaten von Amerika angegebenen Staaten						
Name und Anschrift: (Familienname, Vorname; bei juristischen Per Bezeichnung. Bei der Anschrift sind die Postleitzahl und der Name in diesem Feld in der Anschrift angegebene Staat ist der Staat des Anmelders, sofern nachstehend kein Staat des Sitzes oder Wohnsitze	Diese Person ist: Diese Person ist: Inur Anmelder Anmelder und Erfinder Inur Erfinder (Wird dieses Kästchen angekreuzt, so sind die nachstehender Angaben nicht nötig.)						
Staatsangehörigkeit (Staat):	Sitz oder Wohnsitz (Staat):						
	sstaaten mit Ausnahme nur die Vereinigten die im Zusatzfeld staaten von Amerika Staaten von Amerika angegebenen Staater						
Weitere Anmelder und/oder (weitere) Erfinder sind auf einem zusätzlichen Fortsetzungsblatt angegeben.							



Feld N	r. V	BE	ESTIMMUNG VON STAATEN			
Die folgenden Bestimmungen nach Regel 4.9 Absatz a werden hiermit vorgenommen ibitte die entsprechenden Kastchen ankreuzen: wenigstens ein Kastchen						
nuß ang	ekreuzt	wei	rden):			· ·
Region	ales P	ate	ent		16.	seeks MW Molevii SD Sudan S7 Sweetland
X	AP	AR UC	IPO-Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE K Uganda, ZW Simbabwe und jeder weitere Staat,	enia. der V	LO L	esotho, MW Malawi, SD Sudan, SZ Swasiland,
Z.	EΑ	Eu	rasisches Patent: AM Armenien, AZ Aserbaidsch	an, B	' Bela	arus, KG Kirgisistan, KZ Kasachstan, MD Republik
ت		Mo	oldau, RU Russische Föderation, TJ Tadschikistan,	TMT	urkm	enistan und jeder weitere Staat, der Vertragsstaat des
		Eu	rasischen Patentübereinkommens und des PCT ist			
Z¥	EP	Eu	ropäisches Patent: Al Osterreich, BE Beig Daurschland DK Dänemark ES Spanier El Finnis	gien. '	CH U	and LI Schweiz und Liechtenstein, CY Zypern, kreich, GB Vereinigtes Königreich, GR Griechenland.
		ΙE	Irland, IT Italien, LU Luxemburg, MC Monaco, NI	_ Nied	erland	ie, PT Portugal, SE Schweden und jeder weitere Staat.
		de	r Vertragsstaat des Europäischen Patentübereinkon	nmens	und d	les PCT ist
\square	OA	0	API-Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF	Zentr	alafril	kanische Republik, CG Kongo. CI Côte d'Ivoire. AL Mali, MR Mauretanien, NE Niger, SN Senegal,
		TI	D Tschad. TG Togo und jeder weitere Staat, der Vo	ertrags	staat (der OAPI und des PCI ist (lails eine andere Schulzrechisart
		od	er ein sonstiges Verfahren gewünscht wird, bitte auf der geput	ikteten l	.inie ar	ngeben)
Natio			tent (falls eine andere Schutzrechtsart oder ein sonstiges Ve			
			Ibanien	M		Lesotho
			rmenien	<u>₩</u>		Litauen
X			sterreich	⊠		Luxemburg
\boxtimes	ΑU	Α	ustralien	M		Lettland
X			serbaidschan	X		Republik Moldau
X	BA	В	osnien-Herzegowina	X		Madagaskar
X	BB	В	arbados	X	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik
X			ulgarien	_		Mazedonien
X	BR	В	rasilien	X		Mongolei
X	BY	В	elarus	\square		Malawi
X	CA	K	anada	X		Mexiko
X			d LI Schweiz und Liechtenstein	\boxtimes		Norwegen
X			China	\boxtimes		Neuseeland
X			Cuba	X		Polen
X	CZ		schechische Republik	\boxtimes	PT	Portugal
X	DE		Deutschland	\boxtimes	RO	
X	DK		Dänemark	\boxtimes	RU	
X	EE		Estland	$\mathbf{\Sigma}$	SD	Sudan
X	ES		Spanien	X	SE	Schweden
X	FI	-	Finnland	X	SG	
	GE	3 '	Vereinigtes Königreich	X	SI	Slowenien
			Grenada	X	SK	
			Georgien	XI	SL	
X			Ghana	X	TJ	
N N			Gambia			Torkmenistan
			Kroatien		TR	. 11
			Ungarn	N N	TI	Ukraine
			Indonesien	X		
	_		Israel	X	UC	
			Indien	X	US	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
			Island	l ♥	t to	Z Usbekistan
			Japan	ιΔι [X]		V Vietnam
			Kenia	区区	Y	
	=	_	Kirgisistan	[X]		W Simbabwe
	7 K	P	Demokratische Volksrepublik Korea	_		
-	n	ъ.	Danielik Kana	Ka	istche tional	n für die Bestimmung von Staaten (für die Zwecke eines en Patents), die dem PCT nach der Veröffentlichung
l X	_		Republik Korea	die	eses F	formblatts beigetreten sind:
	= -	Z		_		
		.C	Saint Lucia			
	_		Sri Lanka	_	, 1	
1 2			Liberia	<u> </u>	do	ben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach
1 1	rklär	un	g dzgi. vorsorgiicner bestimmungen: Lusatzii	en Zu	uen C	Juen genammen Destinamungen mindt der Mindt

Erklärung bzgl. vorsorglicher Bestimmungen: Zusätzlich zu den oben genannten Bestimmungen nimmt der Anmelder nach Regel 4.9 Absatz b auch alle anderen nach dem PCT zulässigen Bestimmungen vor mit Ausnahme der im Zusatzfeld genannten Bestimmungen, die von dieser Erklärung ausgenommen sind. Der Anmelder erklärt, daß diese zusätzlichen Bestimmungen unter dem Vorbehalt einer Bestätigung stehen und jede zusätzliche Bestimmung, die vor Ablauf von 15 Monaten ab dem Prioritätsdatum nicht bestätigt wurde, nach Ablauf dieser Frist als vom Anmelder zurückgenommen gilt. (Die Bestätigung einer Bestimmung erfolgt durch die Einreichung einer Mitteilung, in der diese Bestimmung angegeben wird, und die Zahlung der Bestimmungs- und der Bestätigungsgebühr. Die Bestätigung muß beim Anmeldeamt innerhalb der Frist von 15 Monaten eingehen.)

The tempelunger of thesem Antransformular

					101721 0	
ld Nr. VI PRIORITÄTS	ANSPRUCH			Weitere	Prioritätsansprüche sind	im Zusatzfeld angegeben.
Anmeldedatum	Aktenze				Ist die frühere Anmeldu	
der früheren Anmeldung (Tag/Monat/Jahr)	der früheren	Anmeldung	nationale At		regionale Anmeldung:* regionales Amt	internationale Anmeldung: Anmeldeamt
ile(1) 10. August 1998 20/08/1998)	9811572	3.3			EP	
rile (2)						
eile (3)		·		<u> </u>		
dom Amt eingereicht wort	meldung(en) zu den ist(sind), da:	erstellen und e s für die Zwec	ke dieser internation	ationalen A	Anmeldung Anmeldeamt ist, dem Zusarfeld mindestens e	ein Staat angegeben werden, det
<u> </u>	IONALEREC					
Vahl der internationalen Recheralls zwei oder mehr als zwei internationalen Recheralls zwei internationalen für die Ausführung der instandig sind, geben Sie die von liter Zweibuchstaben-Code kann be	chenbehörde (IS nternationale Rec internationalen R hnen gewählte Bei	A) An therchen- fru echerche be	trag auf Nutzi	(falls eine fi ihr durchge	ebnisse einer früheren Recl rühere Recherche bei der inte führt worden ist): Aktenzeichen	herche: Bezugnahme auf diese ernationalen Recherchenbehörde Staat (oder regionales Amt)
SA /	natzi werden).		22. März		98115723.3	EPA
	LISTE; EINR	EICHUNG				
Diese internationale Anmeldi	ung enthält D	ieser internat	ionalen Anme	ldung lieg	en die nachstehend angel	kreuzten Unterlagen bei:
lie folgende Anzahl von Blä			r die Gebührer			
Antrag :	4 2	. Gesond	erte unterzeic	nete Vollr	nacht	
Beschreibung (ohne	20 1				ht: Aktenzeichen (falls v	vorhanden):
Sequenzprotokollteil) :		_	dung für das F			
Ansprüche :	~ 1	_	itsbeleg(e), in			
Zusammenfassung :	' '	folgeno	le Zeilennumr	ner gekenr	zeichnet:	
Zeichnungen :	6	. 🔲 Überse	tzung der inte	nationaler	Anmeldung in die folge	nde Sprache:
Sequenzprotokollteil der Beschreibung :	7	. Gesonde	rie Angaben z	hinterlegte	n Mikroorganismen oder a	anderem biologischen Material
ter beschreibung .						n in computerlesbarer Form
Blattzahl insgesamt :	27 9	. 🗵 Sonstig	ge (einzeln aul	führen):	Scheck über EUR	0 2440,00
Abbildung der Zeichnungen, mit der Zusammenfassung veröffentlicht werden soll (Nr.)	die		Sprache, in der internationale A	die nmeldung	deutsch	
Feld Nr. IX UNTERSCH	IRIFT DES A	NMELDER	S ODER DES	ANWAL	.TS /	
Der Name jeder unterzeichne aus dem Antrag ergibt in w München, den	nden Person ist elcher Eigensc	neben der U haft die Pers	Interschrift zu	wiederholei	n. und s ist anzugeben	sofern-sich dies nicht eindeut
			Euro] Däische	Or Elmar Hiltler Patentvertret No. 23	ter
			m Anmeldean	at guernifit	llen	
Datum des tatsächlicher internationalen Anmeldu	ing:	eset	1 8 AUG 19		(18.08.99)	2. Zeichnunge einge-
 Geändertes Eingangsdat fristgerecht eingeganger zur Vervollständigung d 	ner Unterlagen	oder Zeichr	ungen			nicht ei
Datum des fristgerechter Richtigstellungen nach	n Eingangsdera Artikel 11(2) P	ingeforderter CT:	· <u> </u>	·		gegange
5. Internationale Recherch	enbehörde iständig sind):	ISA	,	6.	Übermittlung des Rech	erchenexemplars bis zur engebühr aufgeschoben

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 252	Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit					
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmelde	edatum	(Frühestes) Pric	oritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)		
PCT/EP 99/06045	(Tag/Monat/Jahr) 18/08/19	199	29/	08/1998		
Anmelder	16/06/17		271	00/1//0		
Ameda						
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT						
Dieser internationale Recherchenbericht wurd			stellt und wird de	em Anmelder gemäß		
Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem In	ternationalen Büro übermi	ttelt.				
Dieser internationale Recherchenbericht umf	aßt insgesamt 3	Blätter.				
X Darüber hinaus liegt ihm jev		···	Unterlagen zum	Stand der Technik bei.		
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Grundlage des Berichts a. Hinsichtlich der Sprache ist die inte	rnationala Bacharaha auf	der Grundlage der inter	nationalon Anmo	oldung in der Sprache		
durchgeführt worden, in der sie eine						
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))		ner bei der Behörde ein	gereichten Übers	setzung der internationalen		
b. Hinsichtlich der in der internationale	en Anmeldung offenbarten	Nucleotid- und/oder	Aminosäureseq	uenz ist die internationale		
Recherche auf der Grundlage des S in der internationalen Anme						
zusammen mit der internati			gereicht worden i	st.		
bei der Behörde nachträglic	ch in schriftlicher Form ein	gereicht worden ist.				
bei der Behörde nachträglic	ch in computerlesbarer For	m eingereicht worden is	st.			
Die Erklärung, daß das nac internationalen Anmeldung	hträglich eingereichte sch im Anmeldezeitpunkt hina	riftliche Sequenzprotoko usgeht, wurde vorgeleg	oll nicht über den t.	Offenbarungsgehalt der		
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	omputerlesbarer Form erfa	ßten Informationen den	n schriftlichen Se	quenzprotokoll entsprechen,		
2. Bestimmte Ansprüche ha	ben sich als nicht reche	r chierbar erwiesen (sie	he Feld I).			
3. Mangelnde Einheitlichkei	t der Erfindung (siehe Fe	ld II).				
4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfir	nduna		•			
Wird der vom Anmelder eine	_	niat.				
wurde der Wortlaut von der	-	•				
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung						
wird der vom Anmelder eine wurde der Wortlaut nach Re Anmelder kann der Behörd Recherchenberichts eine S	egel 38.2b) in der in Feld I e innerhalb eines Monats	II angegebenen Fassun	ig von der Behör osendung dieses	de festgesetzt. Der internationalen		
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen	ist mit der Zusammenfass	ung zu veröffentlichen:	Abb. Nr			
wie vom Anmelder vorgesc	hlagen		X	keine der Abb.		
weil der Anmelder selbst ke	eine Abbildung vorgeschla	gen hat.				
weil diese Abbildung die Er	findung besser kennzeich	net.				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen 'EP 99/06045

KLASSIFIZIERUNG DEŞ ANMELDUNG GEGENSTANDES //(A01N47/22,65:00,61:00,47:34,25:00) A01N25/00 A01N47/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektrønische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 384 251 A (BAYER AG) 29. August 1990 (1990-08-29) Seite 2, Zeile 42 -Seite 3, Zeile 2 Seite 3, Zeile 10 - Zeile 11 Seite 4, Zeile 6 - Zeile 20 Seite 4, Zeile 34 - Zeile 38	1-3
Y	CH 269 097 A (DR.R.MAAG) 30. Juni 1950 (1950-06-30) Seite 2, Spalte 1, Zeile 19 -Spalte 2, Zeile 69 Beispiel 1	1-3
Υ	FR 2 050 908 A (ESCOUBET PIERRE) 2. April 1971 (1971-04-02) Seite 2, Zeile 3 -Seite 3, Zeile 2 Seite 3, Zeile 13 - Zeile 24	1-3

ngen sind der Fortsetzung von Feld C z
ı

Siehe Anhang Patentfamilie

- ° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 11/01/2000 17. Dezember 1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Lamers, W

Bevollmächtigter Bediensteter

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen	
EP 99/06045	

C.(Fortsetz	rung) ALS WESENTLICH ANGESCHENE UNTERLAGEN		
(ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kor	nmenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
(EP 0 045 280 A (SIPURO AG) 3. Februar 1982 (1982-02-03) Seite 13, Zeile 21 -Seite 14, Zeile 8		1-3
(DE 36 12 161 A (BAYER AG) 15. Oktober 1987 (1987-10-15) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 5 Spalte 4, Zeile 18 - Zeile 26 Beispiel 1		1-3
ζ.	DE 41 11 389 A (BAYER AG) 15. Oktober 1992 (1992-10-15) Seite 2, Zeile 57 -Seite 3, Zeile 12		1,3
			·
	T .		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

	Infor	metion on patent family memb	pers		EP	99/06045	
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
EP 0384251	Α	29-08-1990	DE	3905793	3 A	30-08-1990	
CH 269097	Α		NONE				
FR 2050908	Α	02-04-1971	NONE				
EP 0045280	A	03-02-1982	AT AU WO DK NO	12446 741138 820023 13148 82096	l A 7 A 2 A	15-04-1985 16-02-1982 04-02-1982 23-03-1982 23-03-1982	
DE 3612161	Α	15-10-1987	AU AU DK EP FI NO NZ PT	597639 7146783 185183 0248993 871560 871304 219913 84613	7 A 7 A 1 A 1 A	07-06-1990 15-10-1987 12-10-1987 16-12-1987 12-10-1987 12-10-1987 24-02-1989 01-05-1987	
DE 4111389	 A	 15-10-1992	NONE				

International Application No

Translation of amendment of claim 1 as filed with WIPO on March 1, 2000

DIEHL · GLAESER HILTL & PARTNER

Patentanwälte · Augustenstrasse 46 · D - 80333 München

World Intellectual Property Organization Case postale 18

CH-1211 Geneva 20 Schweiz

GLAESER · HI GESELLSCHAFT BÜRGERLICHEN RECHTS

Joachim W. Glaeser · Diplom-Ingenieur* Dr. Elmar Hiltl · Diplom-Chemiker Patentanwälte · European Patent Attorneys

München · Hamburg*

advance per Fax

March 1, 2000

Applicant

: Thor Chemie GmbH

Case

: PCT-Application PCT/EP99/06056

Country

: P C T

Our reference : 46131/99

HI/BT

In reply to the International Search Report of December 22, 1999 transmitted by the European Patent Office.

By the enclosure there are filed herewith new claims 1 to 8 according to Article 19 PCT, which should become the basis for the further proceedings.

New claim 1 differs from original claim 1 by the incorporation of a disclaimer according to which there are excluded from the claimed biocide compositions those compositions which contain 5-chloro-2-methylisothiazolin-3-one. This amendment is made in view of US-Patent 5190944 cited in the International Search Report.

New claims 2 to 8 are unchanged, compared with the original version.

Dr. Elmar Hiltl European Patent Attorney No. 23

> Enclosure New claims 1 to 8, 3-fold

Kanzlei · Office: München

Telefon · Telephone (089) 17 86 36-0

U:\BENUTZER\BT\46131E1.DOC

09/509932 527 Rec'd PC...TO 03 APR 2010

10

15

25

Claims

- 1. Biocide composition as an additive to substances susceptible to infestation by harmful organisms, containing 2-methylisothiazolin-3-one as a biocidal agent, characterized in that the biocide composition contains 3-iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate as a further biocidal agent.
- 2. Biocide composition according to claim 1, characterized in that it contains 2-methylisothiazolin-3-one and 3-iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate in a weight ratio of (100-1): (1-50).
- 3. Biocide composition according to claim 2, characterized in that it contains 2-methylisothiazolin-3-one and 3-iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate in a weight ratio of (15-1): (1-8).
- 4. Biocide composition according to any one of claims 1 through 3, characterized in that it contains 2-methylisothiazolin-3-one and 3-iodo-2-propynyl-N-butylcarbamate in a total concentration of 1 to 20% by weight, based on the total biocide composition.
- 5. Biocide composition according to any one of claims 1 through 4, characterized in that it contains a polar and/or a nonpolar liquid medium.
 - 6. Biocide composition according to claim 5, characterized in that it contains as polar liquid medium water, an aliphatic alcohol having 1 to 4 carbon atoms, a glycol, a glycol ether, a glycol ester, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, N,N-dimethylformamide, 2,2,4-trimethylpentanediolmonoisobutyrate, or a mixture of such substances.
- 7. Biocide composition according to claim 6, characterized in that the polar liquid medium is water and the composition has a pH value of 6 to 8.

8. Use of a biocide composition according to any one of claims 1 through 7 for combatting harmful microorganisms.

XP-002086210

1/1 - (C) WPI / DERWENT

- 89-304342 ç21!

- JP880048192 880301; JP880048192 880301; çBased on J01224306 !

PR - JP880048192 880301

- Antifungal compsn. for industrial use - contg. chloro-methyl-isothiazolinone, methyl-isothiazolin and benzo:isothiazolone

- ANTIFUNGAL COMPOSITION INDUSTRIAL CONTAIN CHLORO METHYL ISOTHIAZOLONE METHYL BENZO ISOTHIAZOLONE

- (UMEK-I) UMEKAWA O

PN - JP1224306 A 890907 DW8942 004pp

- JP7037362B B2 950426 DW9521 A01N43/80 004pp

ORD - 1989-09-07

IC - A01N43/80 ; D21H5/22 ; D21H21/04

FS - CPI

- D22 E13 F09 G02 DС

- J01224306 Anti-fungal compsn. for industrial use, which comprises 5-chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one, 2-methyl-4-isothiazolin-3-one and 1,2-benzoisothiazolon-3-one as active ingredients. The active ingredients are dissolved in an organic solvent in a concn. of 0.5 to 30 wt%. The active ingredients are, in total, used in an amt of about 0.5 to 300 ppm. Opt. water, surfactant, another antifungal agent or antimicrobial agent are added.

- USE/ADVANTAGE - Effective anti-fungal activity upon using in latex emulsion, water paint, metal processing oil, starch, coating colour for paper, lignin soln., etc. without giving undesirable colour to the object. The agent can be stored for a long period of time without a decrease in activity (0/0)